

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

S60-37114

(43) Date of publication

26 February 1985

---

(51)Int. Cl. H01G 9/05

---

(21)Application number: S58-144374 (71)Applicant: Showa Denko K.K.

(22)Date of filing: 9 August 1983

(72)Inventors: Masao KOBAYASHI

Kazumi NAITOU

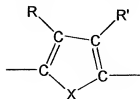
Souichirou KAWAKAMI

---

A SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

Scope of claim

A solid electrolytic capacitor, comprising a solid electrolyte, made of a conductive polymer compound which is obtained by doping a dopant with a polymer compound having a repeating unit represented by the following general formula:



wherein R and R' each are an alkyl group or H, X is O, S or NR'', and R'' is an alkyl group or H.

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-37114

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
H 01 G 9/05

識別記号 庁内整理番号  
B-7435-5E

⑭ 公開 昭和60年(1985) 2月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 固体電解コンデンサ

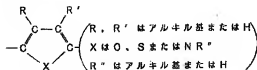
⑯ 特 願 昭58-144374

⑰ 出 願 昭58(1983) 8月9日

⑱ 発 明 者 小 林 征 男 東京都世田谷区玉川4-19-14  
⑲ 発 明 者 内 藤 一 美 横浜市戸塚区原宿町1151-2  
⑳ 発 明 者 川 上 総 一 郎 川崎市中原区北谷町95-1  
㉑ 出 願 人 昭 和 電 工 株 式 会 社 東京都港区芝大門1丁目13番9号  
㉒ 代 理 人 弁 理 士 菊 地 精 一

明 細 書

1. 発明の名称  
固体電解コンデンサ  
2. 特許請求の範囲  
一般式



で表わされるくり返し単位を有する高分子化合物にドーパントをドーピングして得られる電導性高分子化合物を、固体電解質とすることを特徴とする固体電解コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、一般式 (I) 式で表わされるくり返し単位を有する高分子化合物にドーパントをドーピングして得られる電導性高分子化合物を固体電解質とする固体電解コンデンサに関する。

固体電解コンデンサは酸化アルミニウム、タンタルなどの皮膜形成金属に固体

電解質を付着した構造を有している。従来のこの種の固体コンデンサの固体電解質には主に硝酸マンガンの熱分解により形成される二酸化マンガンの用いられている。しかし、この熱分解の際に発生するNO<sub>x</sub>ガスの酸化作用などによって誘電体であるアルミニウム、タンタルなどの金属酸化皮膜の損傷があり、そのため耐電圧は低下し、もれ電流が大きくなり、誘電特性を劣化させるなど極めて大きな欠点がある。また、再化成という工程も必要である。

これらの欠点を補うため、高熱を付加せずに固体電解質層を形成する方法、つまり高電導性の有機半導体材料を固体電解質とする方法が試みられている。その例としては、特開昭52-79255号公報に記載されている7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)誘導体を含む電導性誘導体組成物を固体電解質として含む固体電解コンデンサ、特開昭58-17608号公報に記載されているN-n-プロピルイソキノリンと7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンからなる誘導体固体電解コ

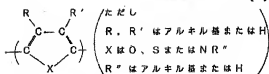
ンデンサが知られている。これらTCNQ誘導化合物は導電化皮膜との付着性に劣り、電導度も $10^{-8} \sim 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と不十分であるため、コンデンサの容量値は小さく耐腐蝕失も大きい。また熱的経時的な安定性も劣り信頼性が悪い。

本発明の目的は、上述した従来の欠点を解決するため、電導度が高く、導電体皮膜との付着性のよい有機半導体を固体電解質に用いた固体電解コンデンサを提供することにある。

本発明は固体電解質に(I)式で表わされるくり返し単位を有する高分子化合物にドーパントをドーピングして得られる導電性高分子化合物を用いることを特徴とする固体電解コンデンサであり、本発明により得られる固体電解コンデンサは従来の無機酸化半導体や有機半導体を用いた固体電解コンデンサに比して容量、耐電損失、経時安定性において著しく優れた性能を有している。

以下本発明について詳細に説明する。

本発明で用いられる高分子化合物は下記の構造を有するものであり、



代表例としては、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフランがあげられる。これら高分子化合物の製造方法は特に限定されるものではないが例えばポリチオフェンについてはJ. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 18, 9 (1980); J. Electroanal. Chem., 135, 173 (1982) Makromol. Chem., Rapid Commun., 2, 551 (1981), ポリピロールについてはJ. C. S. Chem. Commun., 854 (1979) 及びJ. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 20, 187 (1982), ポリフランについてはJ. Electroanal. Chem., 135, 173 (1982) 等の方法によって製造することができる。

また、これら高分子化合物にIa, BF<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, AsF<sub>5</sub>, SbF<sub>5</sub>などの電子受容体を化学的方法を用いて、ドーピングすることによって、

あるいは、BF<sub>3</sub>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>などのアニオンを電気化学的方法を用いてドーピングすることによって電気伝導度を $10^{-4} \sim 10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ まで高めることができる。

したがって一般式(I)式で表わされる、くり返し単位を有する高分子化合物、例えばポリチオフェン、ポリピロール、ポリフラン等にドーパントをドーピングして得られる導電性高分子化合物を電解質に用いれば下記のごとき効果を得られる。

① 高温加熱をすることなしに電解質膜を形成できるので導電体の酸化皮膜の阻害がなく、補修のための再酸化(再化成)を行なう必要がない。そのため定格電圧を従来の数倍にでき、同容量、同定格電圧のコンデンサを得るのに形状を小型化できる。

② もれ電流が小さい。

③ 高電圧のコンデンサを作製できる。

④ 電解質の電導度が $\sim 10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と十分に高いため、グラファイトなどの導電体を限る必要がなく、工程が簡略化される。本発明による固

体電解コンデンサの概略を第1図に示した。アルミニウム、タンタル、ニオブ等の非作用金属を導電体酸化し、酸化皮膜上に電解質を形成する。さらに糊ペーストで陰極を取り出し、ケースに入れ樹脂等で密封外装して固体電解コンデンサを得る。

以下実施例を示し、本発明を詳細に説明する。  
実施例1

Ta粉末の焼結体をリン酸水溶液中で再酸化して、導電体皮膜を形成させた後、Ta素子を、ポリチオフェン-クロロホルム溶液に浸漬し、乾燥する。この乾燥、乾燥の操作をくり返し、高分子膜を形成し、AsF<sub>5</sub>ガスを接触させ、AsF<sub>5</sub>をドーピングして電解質膜を形成する。ついで糊ペーストで陰極を取り出しケースに入れ樹脂封口し、固体電解コンデンサを作成した。このとき、AsF<sub>5</sub>をドーピングしたポリチオフェンの電導度は、 $10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。

実施例2

実施例1同様に再酸化したTa素子を正極、白金を負極として、電解液にチオフェンモノマー

を 0.01 M 溶解させた 0.1M  $\text{B}^{\text{IV}}\text{F}_4\text{NBF}_4\text{O}^-\text{H}$ : CN を使用して電解重合を行ない、T a 蒸子上に  $\text{BF}_4$  をドーブしたポリチオフェンの電解質層を形成し、固体電解コンデンサを作成した。

$\text{BF}_4$  をドーブしたポリチオフェンの電導度は  $10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  であった。

#### 実施例 3

実施例 2 において、チオフェンモノマーの代りにピロールモノマーを使用して電解質層を形成し、同様に固体電解コンデンサを作成した。

$\text{BF}_4$  をドーブしたポリピロールの電導度は  $10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  であった。

#### 実施例 4

実施例 2 において、チオフェンモノマーの代りにフランモノマーを使用して電解質層を形成し、同様に固体電解コンデンサを作成した。

$\text{BF}_4$  をドーブしたポリフランの電導度は  $10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  であった。

実施例 1 と同様に硫酸酸化した T a 蒸子を用いた従来の二酸化マンガンを電解質とする固体電解

コンデンサの比較例 1 と実施例 1, 2, 3 の特性を比較したものを表 1 に示す。

| 表 1   |                      |                    |          |                               |          |
|-------|----------------------|--------------------|----------|-------------------------------|----------|
|       | 容値 ( $\mu\text{F}$ ) | $\tan \delta$ (25) | 定格電圧 (V) | 漏れ電流                          | 漏れ電圧 (V) |
| 実施例 1 | 1.00                 | 0.98               | 50       | 100 $\mu\text{A}$ 以下<br>0.50V | 50V 以上   |
| 2     | 0.90                 | 0.94               | 50       | 100 $\mu\text{A}$ 以下<br>0.50V | 50V 以上   |
| 3     | 0.90                 | 0.95               | 50       | 100 $\mu\text{A}$ 以下<br>0.50V | 50V 以上   |
| 4     | 0.90                 | 1.00               | 50       | 100 $\mu\text{A}$ 以下<br>0.50V | 40V 以上   |
| 比較例 1 | 1.00                 | 1.02               | 25       | 100 $\mu\text{A}$ 以下<br>0.25V | 10V 以上   |

第 1 表から明らかなように、本発明によるドーバントをドーブした電導性高分子化合物を電解質とする固体電解コンデンサは従来の二酸化マンガンを電解質とする固体電解コンデンサに比して、漏れ電流もれ電圧が小さく、定格電圧が高く、高耐電圧の固体電解コンデンサを作成することができる。また、本発明による固体電解コンデンサの容量×定格電圧の値は二酸化マンガを用いた固体電解コンデンサに比して、大きく、同じ形状ならば大容量を得ることができる。

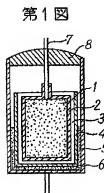
上記実施例では、蒸子の金属はタンタル酸化物

であったが、他のアルミニウム、ニオブでもよく、形状も粉末状結体に限らない。

#### 4. 断面の簡単な説明

第 1 図は本発明による固体電解コンデンサの一例を示す断面図である。

- 1 … T a, A l 等の金属蒸着体
- 2 … 酸化皮膜
- 3 … 電導性高分子化合物
- 4 … 導電ペースト
- 5 … 半田
- 6 … ケースおよび陰極
- 7 … 陽極
- 8 … 封口樹脂



特 許 出 願 人 昭和電工株式会社

代理人 弁理士 藤 田 昭 一